

应用于活性负离子聚合的高真空实验技术与改进*

马红卫 张春庆 李 杨** 王玉荣 胡雁鸣 李战胜 赵忠夫 申凯华

(精细化工国家重点实验室辽宁省高分子科学与工程重点实验室)

大连理工大学化工与环境生命学部高分子材料系 大连 116024)

摘 要 高真空实验技术在装置设计、加工制作以及操作实施方面需要实验人员具备熟练的玻璃烧接技术;细颈的制作及反应装置的退火处理是较为关键的操作;考虑到聚合反应装置的体积较大,对火封操作进行了设计改进,使其能够应用于位置固定的装置;对操作中频繁采用的易碎封口安瓿进行了设计改进,使实验操作更为便利;针对已封闭装置预留的细颈部位,设计了一种简单有效的加固方法;结合改进的物料精制操作,对单元部件逐步固定烧接,构建复杂实验装置的方法进行了介绍。

关键词 高真空实验技术, 玻璃烧接技术, 操作改进

活性负离子聚合由于其具有“活性”、“可控”的特征,成为制备分子量大、分布窄聚合物的有效方法,通过对活性负离子聚合反应的研究与应用,已合成了多种结构新颖、应用广泛的新型聚合物^[1]。但是由于其活性中心对水、氧等杂质非常敏感,致使活性负离子聚合研究的实验操作存在一定难度。无水无氧的实验操作成为活性负离子聚合研究的标准方法,而相对于普通的 Schlenk 操作技术,高真空实验技术能更好地除去反应体系存在的杂质,使得实验数据更加精确,因此有利于活性负离子聚合理论的深入研究。

对于高真空实验技术的应用研究已有近半个世纪的历史,早在 1960 年, Worsfold 和 Bywater 等就已开始了高真空实验技术的应用^[2],近些年来 Quirk、Hadjichristidis 与 Mays 等在高真空实验技术相关方面做了大量系统性的研究工作,应用这一实验技术合成了多种复杂拓扑结构的新型聚合物^[3~8]。

大连理工大学在 20 世纪 80 年代初期利用高真空实验技术进行了活性负离子聚合理论的研究^[9,10],而近年来国内在此方面的研究工作报道较少^[11~13]。由于高真空实验技术实施难度较高,对实验操作人员有很严格的技能要求,因此极大地限制了该技术的广泛应用。总结以往工作积累的丰富经验,我们对高真空实验技术进行了设计

改进,使此项技术能够更便利地应用于活性负离子聚合反应,为理论研究工作的开展做好技术铺垫。

1 玻璃烧接 (glass-blowing) 技术简介

高真空条件下的反应是将体系抽空至 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ Pa 后封闭反应系统,在与外界绝对隔离的情况下进行实验操作,因此在高真空条件下,活性负离子聚合反应的实现需要利用比较复杂的反应装置,对实验操作人员提出了较高的玻璃烧接技能要求。玻璃烧接技术中火焰的温度调节非常重要,通过对煤气、空气和氧气的调节获得玻璃烧接、退火以及熔封所需的不同温度。

1.1 细颈 (constriction) 的制作

高真空实验操作需要在反应过程中对装置的特定部位进行熔封,以达到体系封闭以及分离的目的。由于反应系统处于真空状态,在火封操作时,随加热使玻璃发生软化内陷,未经细化处理的软化处会破裂漏气,造成实验失败。因此对火封部位进行细化处理非常关键,这一部位称为细颈 (constriction),详细加工操作如图 1 所示:(1)选取需要规格的优质玻璃管,在火焰高度的 2/3 处缓慢旋转加热,至玻璃管变红软化;(2)玻璃管软化后,从火中取出,两端轻微用力缓慢转动拉伸,

* 2010-12-28 收稿,2011-02-21 修稿;国家自然科学基金(基金号 21034001)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: liyang@dlut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10379

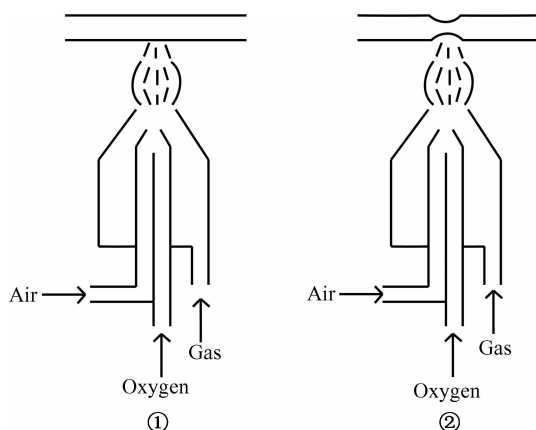


Fig. 1 Glass-blowing techniques of the constriction

使软化部分逐渐收缩变细,细颈处尺寸 3 ~ 5 mm 为宜,火焰温度调低进行退火操作。

注意问题是细颈在加工处理时注意使细颈处管壁厚度适中,管壁过薄在火封操作时会内陷过度而破裂,而过厚时会由于受热不均匀而破裂。

1.2 反应装置的加工

在高真空实验操作中,反应装置是实现实验目的最关键的一环.不同的聚合反应对装置均有特殊要求,但普遍都需要对烧瓶进行外接加工处理,加工方法如图 2 所示。(1)选定所需规格的烧瓶,调节火焰温度和大小,缓慢旋转烧瓶,均匀加热一段时间;(2)待烧瓶加热均匀后,调节火焰温度及大小,通过乳胶管向烧瓶中鼓气,在烧瓶选定范围开口,大小依据外接管而定;(3)烧瓶开口处和预先加工好的外接管同时在火焰中加热,待玻璃发红软化时,两端对接,通过乳胶管鼓气,在火焰中逐步熔化接缝处,使其完全结合,待接口处烧接均匀后,调节火焰温度及大小,开始对整个烧瓶进行退火,退火过程需持续 20 ~ 30 min。

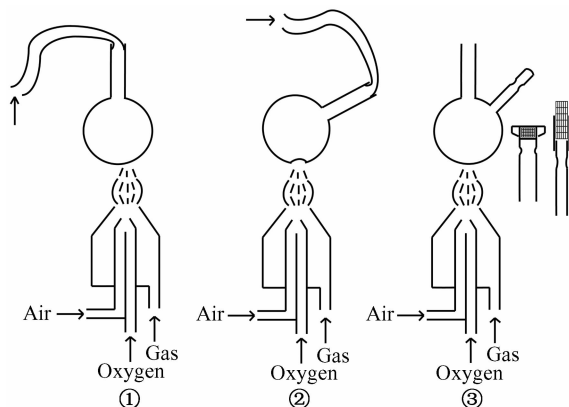


Fig. 2 Glass-blowing techniques of apparatus with flasks

注意问题是烧瓶部件的退火操作尤其重要,如果退火不完全,在使用过程中会由于温度的剧烈变化(如在液氮冷冻时)而破裂.外接管的尺寸、开口方式以及数目,依据实验的加料环节进行设计.外接管与烧瓶接缝处需在抽空状态下,通过高频电火花检漏器,电击检漏以防“砂眼”存在,烧瓶规格最好不要超过 1000 mL,以免退火不完全。

玻璃烧接技术的熟练掌握有利于更好地实施高真空条件下的反应操作,是高真空实验技术必备的基础操作技能。

2 高真空实验技术的操作改进

自高真空实验技术开发以来,经大量研究人员的应用,形成了一些固定的操作模式,如溶剂和单体的精制、装置的除杂清洗以及易碎封口的应用等.在基础的研究层面,依据主要的研究工作,形成了两种技术模式:加拿大技术(Canadian Technique)和希腊技术(Hellenic Technique)^[3,4].在我们的实验中主要参考已有高真空实验技术的特点,而在一些基本的实验操作中,进行了大量设计改进.通过这些操作改进,使高真空实验技术能够更好地适用于活性负离子聚合理论研究。

2.1 位置固定装置的火封操作

为使反应体系与外界绝对隔离,需要在真空条件下进行火封处理,火封是高真空实验技术中比较重要的操作.位置可动装置的火封操作相对容易,但是由于一些聚合反应装置占据空间较大,位置不易移动,因此设计了一种适用于位置固定装置的火封操作方法,如图 3 所示。(1)位置可动装置进行火封操作时,在抽空状态下,使用手灯火焰烘烤细颈部位使其均匀预热,调节火焰温度和大小,均匀加热细颈处至玻璃发红软化并收缩封闭,此时保持火焰加热,缓慢拉动可移动部分直至上下部分完全分离,以小火烘烤封头处使其圆滑,操作完成;(2)对于已接装完毕并且上下固定的反应装置,需要利用镊子来实现火封操作.手灯火焰烘烤预热细颈部位,调节火焰温度,加热细颈处使其收缩封闭,此时应切断反应体系的抽空操作,以免火封失败使空气进入沸腾的扩散泵体系造成危险;(3)用镊子夹住已收缩封闭的细颈中部,在火焰烘烤下缓慢外拉,直至上下部分完全分离,火焰烘烤封头尖端处使其圆滑,操作完毕。

注意问题是细颈制作是否良好对火封操作有

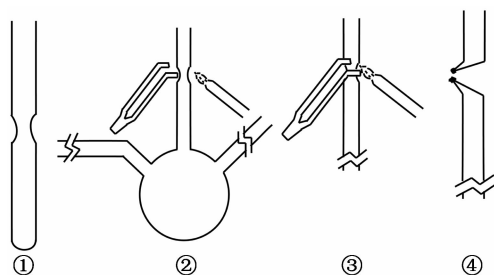


Fig. 3 Heat-sealing techniques of fixed apparatus

很大影响,操作时拉动软化的细颈部位用力须缓慢,同时火焰保持均匀加热,拉动太快会造成封头处玻璃变薄,使后续操作存在潜在危险.这一方法也适用于反应体系的多次火封操作,熟练掌握这种操作方法是必要的,可通过空载装置进行操作练习.

2.2 易碎封口安瓿 (break-seal ampoule) 的改进

易碎封口在高真空实验操作中有着很重要的应用,如最基本的物料封装以及封闭体系的加料等.通过对易碎封口的应用,也可极大地降低高真空实验操作的难度,如对两个封闭反应体系进行连接时,易碎封口的使用是非常必要的.易碎封口安瓿广泛应用于溶剂、单体以及活性引发剂等物料的封闭存贮,以便实施封闭反应体系的加料操作.在已有的操作介绍中^[3,4]所应用的易碎封口安瓿如图4中①、②所示.

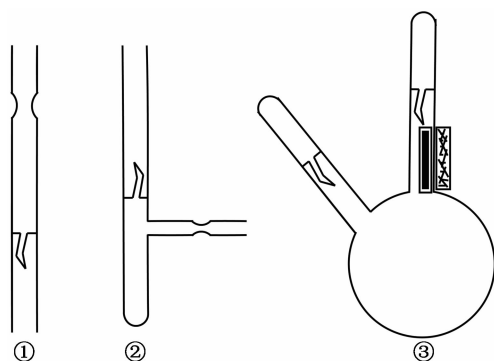


Fig. 4 Simple ampoule for common uses

采用如上两种形式的安瓿封存物料,在后续使用时由于其形状原因,烧接到反应装置中呈现倒接或斜接,如图4中③所示,考虑到一些安全因素,对易碎封口安瓿的形式做了一些改进,如图5中①所示.

该种改进式安瓿在装置中烧接形式如图5中②所示,完全避免了接装时物料的受热影响,同时在反应操作过程中也可方便地对一些热敏感试剂

采用冰浴冷冻.所有使用的安瓿采用此种改进方法可减小反应装置体积,降低装置清洗难度,在加料操作时也可使易碎封口的打破较为容易.

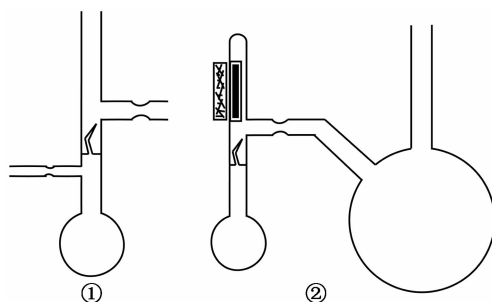


Fig. 5 Modified ampoule

2.3 封闭装置的加固方法

高真空实验操作中常应用到体积较大的反应装置,由于清洗、加料等原因有时需装置整体倾斜或倒置,由此使得装置中火封操作预留的细颈成为薄弱部位,存在断裂危险.因此需要进行一些必要的加固,保证装置在操作中不会发生断裂,同时亦不会对火封操作造成影响.

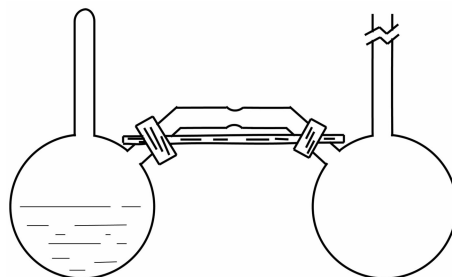


Fig. 6 The fixed method for sealed apparatus

如图6所示,选取适宜长度及规格的玻璃管,使用医用橡皮膏将其固定在装置细颈部位两端,对细颈处进行加固,待装置清洗操作完成后,取下固定所用玻璃管,进行火封操作.此种方法极大地提高了装置的安全性,可广泛应用于高真空实验操作中.

2.4 复杂装置的构建方法

高真空条件下的合成实验常利用到体积大、构成复杂的反应装置,如双锂引发剂的合成,嵌段聚合物的合成与偶联等^[3,4,7,8].为了更好地提高实验操作的安全性,我们采用了一种将复杂装置分割为多个单元部件、待各部件加工完毕后,在架台上逐步固定烧接成整体的方法.以基本精制操作为例进行介绍,如图7所示.

与现有溶剂、单体精制操作方法^[3,4]的区别主要在于完全舍弃了磨口部件的应用,各单元部

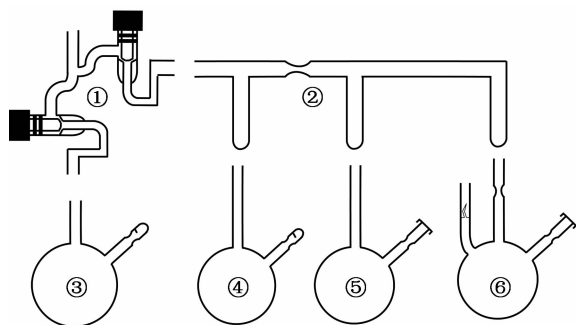


Fig. 7 Apparatus for purification operation

件加工完毕后,按顺序对部件进行固定烧接。

(1)将部件①烧接到真空系统的外设接口,烧接部位需厚度均匀,并退火处理。

(2)用手灯控制火焰大小,吹气鼓破①下部封口,将①、③部件烧接固定,③部件的外接口形式依所处理的物料而定。

(3)依次将其余部件固定烧接完毕,抽空同时使用高频电火花检漏器检测烧接处,以确保无“砂眼”存在。按照“抽气—烘烤—通氩气”的操作方法对实验装置进行无水无氧处理3~5次。

(4)进行加料操作时首先以火焰烧红的玻璃棒尖端点破④处的刻痕,通氩气状态下加入固体除水剂(依据处理物料要求,选择钠、氢化钙等),并在通气条件下火封开口处。

(5)通过密封外接口的反口橡胶塞,用注射器加入所需的有机金属溶液(依据所处理物料选择丁基锂、二丁基镁等有机金属试剂)至⑤、⑥部件中,停止通气,对其进行冷冻火封。

(6)将需要处理的物料加入到③中,加料和火封方法如上述。至此,整个精制操作加料完毕,体系已完全封闭,对③中物料进行3~5次的“液氮冷冻—抽气—融解”循环操作处理,使物料完全脱气,达到所需真空度后切断抽空,冷冻④使物料转移至初步除水操作环节(使用Na镜或氢化钙,Na镜制作方法为抽空状态下以小火烘烤预热④部件的烧瓶,然后缓慢加热烧瓶中的Na块,随温度升高Na块熔融沸腾,成镜状镀在烧瓶内壁)。

(7)初步除水操作完成后,将物料转移至⑤中,在抽空状态下以固定火封的方法熔封②处细颈,使物料在⑤中进一步除去活性杂质,此过程持续4~7天。

(8)将⑤中物料冷冻转移至⑥中,火封⑥部件预留细颈,以高活性有机金属溶液的形式,在封闭状态下保存物料,使物料彻底除杂备用。

此种精制操作方法避免了磨口部件可能出现的漏气现象,可提高实验的安全性以及抽空所能达到的真空度,有效地杜绝了外在不利因素导致的实验失败。这种复杂装置的构建方法主要包括装置单元部件的设计与加工、各部件的架台固定烧接以及检漏补漏等操作过程,同样也需要实验人员有熟练的玻璃烧接技术。

3 结论

高真空条件下的实验操作因其可得到非常纯净的实验环境,所得实验数据精确,是活性负离子聚合理论研究最有效的实验方法。但是其复杂的实验操作过程以及对实验人员较高的技能要求,使得国内科研人员对此技术的应用逐渐减少,在此同时国外一些研究人员应用高真空实验技术,取得了令人瞩目的科研成果。为此,我们总结以往经验,对高真空实验技术的基本操作进行了设计改进。

(1)玻璃烧接技术需要熟练掌握,这是高真空实验技术的操作基础;(2)反应装置的退火处理非常关键;(3)火封操作须细致、缓慢,操作前保证细颈部位玻璃内壁清洁;(4)易碎封口安瓿的改进对一些热敏感试剂很有必要;(5)装置细颈加固方法有利于提高实验的安全性;(6)复杂实验装置可采用单元部件逐步固定烧接的方法来构建。

就此我们对高真空实验技术的一些基本操作改进进行了简要介绍,对需要注意的问题进行了详细说明,希望我们已有的经验,能够对需要应用高真空实验技术的科研人员起到帮助和启发。

REFERENCES

- 1 Hsieh H L, Quirk R P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. 261 ~ 621
- 2 Worsfold D J, Bywater S. Can J Chem, 1960, 38 (10): 1891 ~ 1900
- 3 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pispas S, Pitsikalis M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38 (18): 3211 ~ 3234
- 4 Uhrig D, Mays J W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43 (24): 6179 ~ 6222
- 5 Schappacher M, Deffieux A. Science, 2008, 319 (5869): 1512 ~ 1515
- 6 Hirao A, Higashihara T, Inoue K. Macromolecules, 2008, 41 (10): 3579 ~ 3587
- 7 Driva P, Lohse D J, Hadjichristidis N. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2008, 46 (5): 1826 ~ 1842
- 8 Iatrou H, Hadjichristidis N. Macromolecules, 2002, 35 (14): 5426 ~ 5437
- 9 Ying Shengkang (应圣康), Guo Shaohua (郭少华). Ionic Polymerization (离子型聚合). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1985. 46 ~ 63
- 10 Liu Lian (刘炼), Gu Mingchu (顾明初), Ying Shengkang (应圣康). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1987, (3): 206 ~ 211
- 11 Yi Lingmin (易玲敏). Synthesis and Characterization of Diblock Copolymers of Vinyl Monomers and Fluorosiloxane by Living Anionic Polymerization (乙烯基单体与氟硅氧烷二嵌段共聚物的活性负离子聚合合成与表征). Doctoral Dissertation of Zhejiang University (浙江大学博士学位论文), 2005
- 12 Li J F, Luo S Z, He W D, Zhang G Z. Chinese J Polym Sci, 2009, 27 (3): 407 ~ 414
- 13 Chen J M, Lu Z J, Pan G Q, Qi Y X, Yi J J, Bai H J. Chinese J Polym Sci, 2010, 28 (5): 715 ~ 720

STUDY AND MODIFICATION OF HIGH VACUUM TECHNIQUE USED FOR LIVING ANIONIC POLYMERIZATION

MA Hongwei, ZHANG Chunqing, LI Yang, WANG Yurong,
HU Yanming, LI Zhansheng, ZHAO Zhongfu, SHEN Kaihua

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Province Key Laboratory of Polymer Science and Engineering,
Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Considering the apparatus with enormous size, the heat-sealing techniques are improved so that reaction apparatus can be not only movable but also fixed. Break-seal ampoules used frequently are modified to make the experimental operation safe and easy. A convenient method to fix the apparatus is used to ensure the safety of experiments because the constriction section of sealed apparatus can be broken easily. A novel method that complicated apparatus can be constructed with glass blowing of separated units of the apparatus is presented by detail description of purification procedures.

Keywords High vacuum technique, Glass-blowing techniques, Modification of operation